



AUSLEGESCHRIFT

1 247 636

Nummer: 1 247 636
 Aktenzeichen: C 14026 IV c/39 b
 Anmeldetag: 28. November 1956
 Auslegetag: 17. August 1967

1

Aus der deutschen Patentschrift 742 329 ist es bekannt, daß, wenn weichmacherhaltige Polyvinylchlorid-Pasten Luft- oder Gaseinschlüsse enthalten, durch die Verfestigung der Masse schwammartige Stoffe erlangt werden können.

Aus der USA.-Patentschrift 2 666 036 ist es bekannt, eine Polyvinylchlorid-Paste mit einem inerten Gas in einem Druckbehälter unter hohem Druck anzureichern, diese gashaltige Masse dann unter hohem Druck in eine Umgebung mit atmosphärischem Druck auszuspritzen, wobei die in der Masse vorhandenen komprimierten Gase sich ausdehnen, so daß die Masse aufschäumt, und diesen Schaum dann durch Hitzeeinwirkung zu gelieren.

Aus der deutschen Patentschrift 910 223 ist es ferner bekannt, in ein Gemisch aus Polyvinylchlorid und Weichmacher ein Gas bei normalem Druck und normaler Temperatur einzuarbeiten und die so erhaltene Masse unter gleichzeitiger Hitzeeinwirkung einem Unterdruck auszusetzen, so daß die Lufteinschlüsse sich ausdehnen und eine schwammartige, verfestigte Masse entsteht. Diese bekannten Verfahren liefern schwammartige Stoffe mit sehr unregelmäßiger Struktur. Zur Herstellung der Massen sind zum Teil aufwendige Einrichtungen zur Erzeugung eines Über- oder Unterdruckes erforderlich, wobei zur Erzeugung dieser Drücke ein ständiger Energieaufwand nötig ist. Die durch die erwähnten zweistufigen Druckdifferenzverfahren hergestellten gesättigten Massen sind nicht lagerbar.

Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Zellkörpern aus einem Polyvinylchlorid-Weichmacher-Plastisol durch Sättigen mit einem inerten Gas bei atmosphärischem Druck und Verschäumen durch Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Erhitzen bei atmosphärischem Druck verschäumt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zellkörper zeichnen sich gegenüber den nach den bekannten Verfahren hergestellten Stoffen vor allem durch eine überaus gleichmäßige Zellstruktur aus. Außerdem erfordert die Erfindung weder die maschinellen Einrichtungen noch den Energieaufwand zur Erzeugung eines Unter- oder Überdruckes. Auch ist die im Verfahren gemäß der Erfindung verwendete Masse nach ihrer Sättigung über längere Zeiträume hinweg lagerbar und kann unmittelbar am Ort ihrer Verwendung, beispielsweise als Dichtungsscheibe in einem Kronenkorken, durch Hitzeeinwirkung aufgeschäumt, verfestigt und zugleich geformt werden.

Ein Plastisol ist eine Mischung aus einem Vinylchloridpolymerisat mit einem Weichmacher.

Verfahren zur Herstellung von Zellkörpern aus Polyvinylchlorid-Plastisolen

Anmelder:

Crown Cork & Seal Company, Inc.,
 Baltimore, Md. (V. St. A.)

Vertreter:

Dipl.-Phys. W. Kemp, Patentanwalt,
 Köln-Lindenthal, Stadtwaldgürtel 20-22

Als Erfinder benannt:

John W. Normandy,
 Washington, D. C. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 29. November 1955
 (549 831)

2

Als Vinylchloridpolymerisat können Homopolymerisate benutzt werden.

Es können auch Copolymerisate des Vinylchlorids mit einem geringeren Gehalt an copolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Monomeren benutzt werden. Im allgemeinen wird das copolymerisierbare Material in einem Gehalt von 20% oder weniger und vorzugsweise 10% oder weniger, z. B. 5%, benutzt. Als copolymerisierbare Materialien können beispielsweise verwendet werden: Vinylacetat, Vinylidenechlorid, Acrylnitril, Trichloräthylen, Maleinsäureanhydrid, Diäthyl-Maleinat und andere Alkyl-Maleinate. Besondere Beispiele von Copolymerisaten sind: Copolymerisate aus 95% Vinylchlorid und 5% Vinylacetat; Vinylchlorid copolymerisiert mit nicht über 5% Trichloräthylen; Vinylchlorid copolymerisiert mit nicht über 5% eines Dialkyl-Maleinates; Copolymerisate aus 87% Vinylchlorid mit 13% Vinylacetat; Copolymerisate, enthaltend 86% Vinylchlorid, 13% Vinylacetat und 1% Maleinsäureanhydrid; Copolymerisate aus 94% Vinylchlorid und 6% Vinylidene-Chlorid.

Der bevorzugte übliche Weichmacher ist Dioctyl-Phthalat, obgleich andere herkömmliche Vinylchlorid-Plastisol-Weichmacher benutzt werden können, wie z. B. andere Alkyl-Phthalate, z. B. Butyl-decyl-Phthalat, Octyl-decyl-Phthalat, Di-isodecyl-Phthalat, Diisooctyl-Phthalat, Di-decyl-Phthalat, Di-dodecyl-Phthalat, Butyl-Phthalyl-butyl-Glykolat, Äthyl-phthalyl-äthyl-Glykolat, Methyl-phthalyl-äthyl-Glykolat und andere Alkyl-phthalyl-alkyl-Glykolate, Acetyl-tributyl-Citrat, Di-isobutyl-Adipat, Butyl-benzyl-Phthalat, Di-decyl-Azelat, Di-octyl-Azelat, Di-octyl-Adipat, Di-octyl-Sebacat, Di-butyl-Sebacat und andere Dialkyl-Ester von Alcan-dicarboxyl-Säuren, Trioctylphosphat, Tricresyl-phosphat und andere Triarylphosphate, Tetrahydrofurfurylalkohol-Ester, z. B. Tetrahydrofurfuryl-Adipate, Polyester von niedriger Viskosität, z. B. Polyäthylenglycol-Adipat, Polyäthylenglycol-Adipat-Maleinat, Alkyl-Ester von höheren Fettsäuren, z. B. Pelargonsäure und Mischungen von zwei oder mehr dieser Weichmacher oder einem oder mehreren Primärweichmachern mit einem oder mehreren Sekundärweichmachern.

Wenn gewünscht, können übliche Pigmente oder Füllstoffe hinzugefügt werden, z. B. Talkum, Kalzium-Karbonat, Tonarten, z. B. Bentonit, Kalziumsilikat, Kohle, feinverteilte Kieselerde, Kieselgur und Kork.

Vorzugsweise wird wie üblich ein Stabilisator für das Vinylchlorid benutzt. Für jede 100 Teile des Vinylchloridharzes werden 1 bis 10 Teile des Stabilisators benutzt. Gute Stabilisatoren sind organische Thio-Zinn-Verbindungen, Mischungen von Metallseifen, vorherrschend Kalzium-, Aluminium- und Zink-Stearaten mit einem kleineren Gehalt an anderen fettsäuren Salzen, Kadmiumlaurat, Bariumlaurat, Kalziumstearat, Magnesiumstearat, Aluminiumstearat, Zinkstearat und andere fettsäure Seifen dieser Metalle, Alkyl- und Aryl-Zinn-Verbindungen, Dibutyl-Zinnoxid, Trioctylphosphat, Kadmium- und Barium-Epoxy-Verbindungen, Diphenyl-Harnstoff, Polyäthylenglycol-Adipat und Adipat-Maleinat usw.

Wenn als inertes Gas Kohlendioxyd verwendet wird, ergibt sich ein Schaumstoff mit geschlossenen Zellen. Im Gegensatz dazu liefert Stickoxyd einen Schaumstoff mit offenen Zellen. Das Erzeugnis hat für lange Zeit eine dauerhafte Zellenstruktur sowohl wenn es vorrätig gehalten als auch wenn es benutzt wird.

Weil die verwendeten Weichmacher normalerweise gute Lösungsmittel für Kohlendioxyd sind, ist es wichtig, daß das Kohlendioxyd dem Plastisol nicht mit einem wesentlich über dem atmosphärischen liegenden Druck hinzugefügt wird. So verliert z. B. ein Plastisol aus Vinylchloridpolymerisat und Di-octyl-Phthalat, bei dem das Verhältnis von Polymerisat zu Weichmacher 2:1 ist, wenn es unter einem Druck von 250 lbs/sq. in. (17,6 kg/cm²) mit Kohlendioxyd bei Raumtemperatur gesättigt und durch eine feine Düse in eine Kronenkapsel ausgespritzt wird, seine Schäumbarkeit und wird, wenn es mit einem beheizten Stempel geformt wird, nicht annähernd in dem Ausmaß aufgebläht wie eine entsprechende Masse, die nur bei atmosphärischem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt und dann in eine Kronenkapsel eingebracht wurde.

Das Plastisol wird zwar vorzugsweise bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur mit Kohlen-

dioxyd gesättigt; es ist aber klar, daß es auch möglich ist, das Lösen des Gases und die Sättigung bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur zu beschleunigen, indem das Kohlendioxyd bei über dem atmosphärischen liegenden Druck in das Plastisol eingeführt und dann die Mischung atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt wird, wodurch das Überschußgas freigegeben und ein Gleichgewichtszustand hergestellt wird.

Die Temperatur kann zwischen einem unteren Wert, der nur durch die Tatsache begrenzt ist, daß das Plastisol einen brauchbaren Viskositätsbereich haben sollte, und einem oberen Grenzwert von 50° C oder höher variieren. So niedrige Temperaturen wie 0° C haben sich als brauchbar erwiesen. Die obere Temperatur ist durch die Tatsache begrenzt, daß sie nicht so hoch sein sollte, als daß sie einen wesentlichen Verlust an Löslichkeit des trägen Gases im Vergleich zu der Löslichkeit bei 25° C verursachen könnte.

In dem Plastisol können die Verhältnisse von Weichmacher zu Polymerisat in herkömmlicher Art variieren, z. B. 50 bis 150 Teile Weichmacher zu 100 Teilen Polymerisat betragen. Das inerte Gas ist vorzugsweise Kohlendioxyd, jedoch können auch andere inerte Gase verwendet werden, wie Luft oder Stickoxyd.

In der Beschreibung beziehen sich, wenn nichts anderes festgestellt ist, alle Verhältnis- und Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

100 Teile fein zerkleinertes Polyvinylchlorid werden mit 66% Teilen di-2-äthylhexyl-Phthalat und 3 Teilen Kalziumstearat in einem (Oster-)Mischer etwa 1 Minute lang bei Raumtemperatur vermischt. Die sich ergebende Zusammensetzung wird bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt. Man kann diese Mischung ohne merklichen Verlust an Kohlendioxyd wenigstens 4 Tage lang in einem offenen Gefäß stehenlassen. Es findet weiterhin keine Entgasung, d. h. kein Austritt von Kohlendioxyd aus dem Plastisol statt, bis es erhitzt wird.

Wenn man eine gewisse Menge des vorstehend genannten Polyvinylchlorid-Plastisols in einen Behälter bringt und sie z. B. mittels eines erhitzten Tauchkolbens einer Wärmebehandlung aussetzt, breitet sich die Masse aus und wandelt sich in eine Schaumstoffmasse um.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird wiederholt, aber statt das mit Kohlendioxyd gesättigte Plastisol kurz nach seiner Herstellung zu verwenden, läßt man die Zusammensetzung über Nacht stehen, um Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen. Wenn das Gleichgewicht auf diese Weise hergestellt worden ist, bringt man das mit Kohlendioxyd gesättigte Plastisol in einen Behälter, wonach ein Zellkörper wie nach Beispiel 1 erzeugt wird. Die nach Beispiel 2 gebildeten Massen waren denen nach Beispiel 1 überlegen, weil sie feinere Porigkeit aufwiesen und im Durchschnitt eine feinere Porenstruktur und daher auch ein besseres Aussehen hatten.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Zellkörpern aus einem Polyvinylchlorid-Weichmacher-Plastisol durch Sättigen mit einem inerten Gas bei atmosphärischem Druck und Verschäumen durch Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß

man durch Erhitzen bei atmosphärischem Druck verschäumt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschriften Nr. 910 223, 742 329;
USA.-Patentschrift Nr. 2 666 036.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung sind zwei Modelle ausgelegt worden.